

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C08J 3/02, C08L 83/08 D06M 15/643	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 88/ 08436
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. November 1988 (03.11.88)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP88/00285 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. April 1988 (07.04.88) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 37 13 789.1 P 37 23 697.0 (32) Prioritätsdaten: 24. April 1987 (24.04.87) 17. Juli 1987 (17.07.87) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CHEMISCHE FABRIK PFERSEE GMBH [DE/ DE]; Färberstr. 4, D-8900 Augsburg (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : CHROBACZEK, Ha- rald [DE/DE]; Oblatterwallstraße 40, D-8900 Augs- burg (DE). TSCHIDA, Günther [DE/DE]; Wertach- weg 15, D-8930 Schwabmünchen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Pa- tent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Pa- tent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Pa- tent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (euro- päisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: AQUEOUS, OPTICALLY CLEAR SILICONE EMULSIONS		
(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE, OPTISCH KLARE SILIKON-EMULSIONEN		
(57) Abstract		
<p>Aqueous, fine particle to optically clear, thermally and mechanically stable silicone emulsions contain, in relation to the total emulsions, 3 to 25 % by weight of a water-soluble emulsifier (a), 0.1 to 84 % by weight of an aminoalkyl-substituted polysiloxane (b) (amine number at least 0.1), which may be present at least partially in salt form and which may be replaced by up to 70 % by weight of other polysiloxanes (emulsifier/silicone ratio at least 1,2 to 10), up to 3 % by weight of a low molecular weight weak acid (c) and at least 5 % by weight of water (d), whereby the sum of (a), (b), (c) and (d) is equal to 100 % by weight. Also described are a process for manufacturing these emulsions and the use thereof. The silicone emulsions according to the invention possess outstanding thermal stability.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Die vorliegende Erfindung beschreibt wässrige, feinteilige bis optisch klare, thermisch und mechanisch stabile Silikonemulsionen, wobei dieselben, bezogen auf die gesamten Emulsionen, 3 bis 25 Gew. % eines wasserlöslichen Emulgators (a), 0,1 bis 84 Gew. % eines aminoalkylsubstituierten Polysiloxans (b) (Aminzahl mindestens 0,1), das gegebenenfalls zumindest teilweise in Salzform vorliegt und bis zu 70 Gew. % gegen andere Polysiloxane ausgetauscht sein kann (Verhältnis Emulgator zu Silikon mindestens 1,2 zu 10), bis zu 3 Gew. % einer niedermolekularen, schwachen Säure (c) und mindestens 5 Gew. % Wasser (d) enthalten, wobei die Summe aus (a), (b), (c) und (d) 100 Gew. % ausmacht. Außerdem wird ein Verfahren zur Herstellung dieser Emulsionen und die Verwendung derselben unter Schutz gestellt. Die Erfindungsgemäßen Silikonemulsionen zeichnen sich durch hervorragende thermische Stabilität aus.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

Wässrige, optisch klare Silikon-Emulsionen.

5

Die vorliegende Erfindung beschreibt wässrige, feinteilige bis optisch klare, thermisch und mechanisch stabile Silikonemulsionen auf Basis von aminoalkylsubstituierten Polysiloxanen, die Herstellung dieser Emulsionen
10 und deren Verwendung.

Die Herstellung von Silikonemulsionen unter Hochdruckemulgierung ist seit langem bekannt (DE-PS 1.060.347, US-PS 3.320.197, US-PS 3.748.275). Aus der EP-OS 138.192 ist darüber hinaus die Herstellung von Polyorganosiloxanmikroemulsionen bekannt. Dabei werden die
15 Ausgangssubstanzen, nämlich das ein polares Radikal enthaltende Polyorganosiloxan und das oberflächenaktive Mittel, gemischt und Wasser zur Bildung eines transluzenten Ölkonzentrates zugesetzt und danach das erhaltene
20 Konzentrat schnell in Wasser dispergiert. Diese Herstellung von Mikroemulsionen bereitet erhebliche Schwierigkeiten hinsichtlich Typkonformität, vor allem aber weisen die erhaltenen Emulsionen nur eine ungenügende Wärmestabilität auf.

-2-

Es wurde nun gefunden, daß bei Einsatz ganz bestimmter Ausgangsverbindungen in ausgewählten Mengenverhältnissen ohne Hochdruckhomogenisierung thermisch und mechanisch unter den üblichen Bedingungen stabile, wäßrige, feinteilige bis optisch klare Silikonemulsionen entstehen, die zudem in überraschend einfacher Art und Weise durch Zusammenrühren von Silikon, Emulgator und Wasser, Erwärmen und Zugabe von Säure herstellbar sind.

- 10 Die vorliegende Erfindung beschreibt demnach in den Patentansprüchen 1 bis 5 wäßrige, feinteilige bis optisch klare, thermisch stabile Silikonemulsionen. Ein Verfahren zur Herstellung dieser Silikonemulsionen wird in den Patentansprüchen 6 bis 10 und die Verwen-
- 15 dung derselben in dem Patentanspruch 11 unter Schutz gestellt.

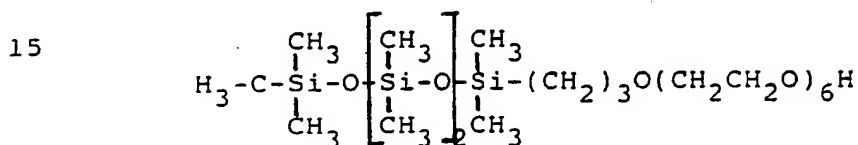
Als Verbindungen a) kommen in Wasser klar bis transparent lösliche (nachfolgend als "wasserlöslich" bezeichnet), insbesondere stickstofffreie Emulgatoren zum Einsatz. Diese Emulgatoren sind bekannt und der Fachmann wird keine Mühe haben, die richtigen Produkte auszuwählen. Als Beispiele - ohne Anspruch auf Vollständigkeit - seien folgende Emulgatoren genannt: Ethylenoxydaddukte von Fettalkoholen, insbesondere solche von primären und/oder von sekundären, linearen bis verzweigten Alkoholen mit 8 bis 16 C-Atomen und ethoxylierte C₆₋₁₂ - Alkylphenole, wobei die Anzahl der Ethylenoxydeinheiten so zu wählen ist, daß die Wasserlöslichkeit gegeben ist. Bevorzugt verwendete

25 Verbindungen sind 2,6,8-Trimethyl-4-nonyloxyhexapolyethylenoxyethanol, Isotridecylethoxylat mit durchschnitt-

30

-3-

- lich 8 Ethylenoxydeinheiten, mit durchschnittlich 12 Mol Ethylenoxyd ethoxylierter sekundärer Dodecylalkohol oder n-Decylalkohol und Nonylphenolpolyglykol-ether mit durchschnittlich 10 Ethylenoxydeinheiten.
- 5 Als Emulgatoren sind daneben aber auch gut Silikontenside, wie sie durch Eth- und/oder Propoxylierung von Polysiloxanen entstehen, geeignet, sobald die Wasserlöslichkeit gewährleistet ist. Die Alkoxylierung kann dabei seitenkettig oder endständig erfolgen
- 10 und ist in der Kettenlänge von der Anzahl der $-\text{[Si(CH}_3)_2\text{O]}_n$ -Einheiten abhängig. So werden zum Beispiel bei Polysiloxanen mit $n=1$ bis 5 durchschnittlich 6 bis 8 Ethylenoxydeinheiten im Molekül vorhanden sein, z.B. folgendes Silikontensid:



- Bei den Verbindungen b) handelt es sich um aminoalkylsubstituierte Polysiloxane mit einer Aminzahl von
- 20 mindestens 0,1, insbesondere mindestens 0,3, wobei ganz besonders bevorzugt solche Polysiloxane eingesetzt werden, die eine Aminzahl von 0,3 bis 1,0 besitzen. Die Aminzahl gibt dabei definitionsgemäß den Verbrauch an 1n Salzsäure in Milliliter für 1 g Sub-
- 25 stanz (=Einwaage) wieder. Die Verbindungen b) können dabei zumindest teilweise auch in Form von Salzen mit den Verbindungen c) vorliegen.

- Die Stellung der Aminoalkylgruppen kann sowohl endständig als auch seitenkettig sein. Die Aminoalkyl-
- 30 gruppen weisen im allgemeinen die Formel $-\text{RNHR}^1$ auf, wobei R ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 8, insbesondere 3 oder 4 C-Atomen und $\text{R}^1 =$

-4-

Wasserstoff, ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder den Rest $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ darstellt.

Bevorzugt hat das aminofunktionelle Radikal folgenden Aufbau:

- 5 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ oder
 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

- Neben den zwangsweise vorhandenen Aminoalkylgruppen bestehen hinsichtlich des Aufbaus der verwendbaren Polysiloxane keine besonderen Einschränkungen. So
- 10 können gerad- und/oder verzweigt-kettige, mit Aminoalkylgruppen substituierte Polysiloxane, insbesondere Dimethylpolysiloxane, die auch endständige OH-Gruppen oder seitenkettige Kohlenwasserstoff- bzw. substituierte Kohlenwasserstoffreste, insbesondere Vinyl-
- 15 und/oder Phenylreste, enthalten, verwendet werden. Aus diesen Darlegungen ist ohne weiteres erkennbar, daß auch durch weitere Modifizierung von aminoalkyl-substituierten Polysiloxanen ohne weiteres einsetzbare Verbindungen b) erhalten werden, so lange durch Wahl
- 20 des Umsetzungsverhältnisses die geforderte Mindestaminzahl gewährleistet ist. Die einsetzbaren aminofunktionellen Polysiloxane sind im allgemeinen bekannt und bedürfen daher keiner weiteren Erläuterung mehr.

- Auch die Verbindungen c) sind der Fachwelt geläufig.
- 25 Als Beispiele für Säuren seien Hypophosphorige Säure, Salpeter- und Salzsäure, insbesondere aber niedermolekulare, organische Säuren wie Milch-, Glykol-, Propion-, Ameisen- und aus wirtschaftlichen Gründen vor allem Essigsäure genannt.

- 30 Bei den Verbindungen d) handelt es sich um normales Leitungswasser. Es ist aber auch möglich, mit destilliertem bzw. entmineralisiertem Wasser zu arbeiten, wobei hier bei höheren Konzentrationen an Verbindung

b) vorteilhaft zur kontinuierlichen Herstellung der fertigen Emulsionen übergegangen wird, da hiernach etwas feinteiligere Emulsionen resultieren.

Entscheidend bei den erfindungsgemäßen Silikonemulsionen sind nicht nur die eingesetzten Verbindungen, sondern vor allem auch die Mengenverhältnisse der einzelnen Verbindungen zueinander. So ist es unbedingt notwendig, daß die erfindungsgemäßen, thermisch und mechanisch stabilen Silikonemulsionen, bezogen auf die gesamte Emulsion, 3 bis 25 Gew.% Verbindung a), 0,1 bis 84 Gew.% Verbindung b), bis zu 3 Gew.% Verbindung c) und mindestens 5 Gew.% Wasser enthalten, da nur bei Einhaltung dieser Mengenverhältnisse unter Spontanemulgierung die gewünschten Silikonemulsionen entstehen. Ein besonders sicheres Arbeiten wird dabei gewährleistet, wenn die Silikonemulsion von der Verbindung a) 8 bis 12 Gew.%, von der Verbindung c) bis zu 1 Gew.% und 5 bis 70 Gew.% Verbindung d) enthält, wobei es sich bei der Verbindung d) im Normalfall um übliches Leitungswasser handelt. Die Summe aus den Verbindungen a), b) und d) beträgt selbstverständlich 100 Gew.%.

Um aber zu den gewünschten Silikonemulsionen zu gelangen, ist zusätzlich unbedingt darauf zu achten, daß das Verhältnis Emulgator zu Silikon (unter dem Begriff Silikon sind hier sowohl die Verbindungen b) wie auch die Summe aus den Verbindungen b) und e) zu verstehen), mindestens 1,2 zu 10 beträgt.

Wird die Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen angestrebt, so ist die Menge an Verbindung b) auf maximal 70 Gew.%, vor allem 5 bis 70 Gew.% zu beschränken.

Ganz besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen optisch klaren Silikonemulsionen (=Mikroemulsionen). Diese Emulsionen enthalten bis zu 70 Gew.%, insbesondere bis zu 18 Gew.%, besonders bevorzugt 12 bis 18 Gew.% an Verbindungen b). Besonders kritisch ist die Säuremenge in diesen optisch klaren Silikonemulsionen. Die üblichen, etwa 15 bis 40 %igen Emulsionen an Verbindung b) (mit den Verbindungen e) werden derartige Emulsionen nicht mehr erhalten) enthalten bis zu 0,6 Gew.%, insbesondere 0,25 bis 0,6 Gew.% an reiner, 100 %iger Säure, bei höherkonzentrierten Silikonemulsionen können die Mengen geringfügig ansteigen (bis ca. 1 Gew.%).

Überraschenderweise liegen auch sehr feinteilige Silikonemulsionen dann vor, wenn bis zu 70 Gew.% der Verbindung b) gegen andere aminogruppenfreie Polysiloxane (Verbindung e) ausgetauscht werden. Als Verbindungen e) kommen dabei mehr oder weniger alle Polysiloxane mit anderer Funktionalität in Betracht. Beispielfhaft seien aufgeführt:

α, ω -Diepoxy-, α, ω -Dialkoxydimethylpolysiloxan, Dimethylpolysiloxane mit Vinyl-, Acrylat- und Phenoxyalkylfunktionalität, aber auch α, ω -Dicarbinol- und amidfunktionelle Organopolysiloxane. Diese Silikonemulsionen sind gegenüber den Emulsionen der Verbindungen b) allein in geringerem Maße thermisch stabil (bis ca. 70°C).

Zur Herstellung der Silikonemulsionen werden die Verbindungen a), b) und d) vorgelegt und unter Rühren auf mindestens 50°C erwärmt. Es ist aber auch möglich, nur die Verbindungen a) und d) vorzulegen, zu erwärmen und erst dann die Verbindung b) unter Rühren zuzusetzen wobei grundsätzlich bevorzugt die Verbindung b) in salzfreier Form einge-

-7-

setzt wird und bis zu 70 Gew.% gegen die Verbindung e) ausgetauscht sein kann. Die Temperatur ist nach oben nur durch den Druckanstieg begrenzt und man wird bevorzugt nicht höher als bis zu 120°C erwärmen, wobei dann selbstverständlich in einem geschlossenen System gearbeitet werden muß. Besonders günstig ist ein Temperaturbereich von 60 bis 95°C, da in diesem Bereich die gesamte Herstellung hinreichend schnell verläuft und drucklos gearbeitet werden kann. Die gleichmäßige Verteilung nimmt nur relativ kurze Zeit in Anspruch, im allgemeinen sind 1 bis 10, meist schon 1 bis 5 Minuten vollkommen ausreichend. Sobald eine einheitliche Mischung entstanden ist, wird die Verbindung c) bei der Arbeitstemperatur eingerührt, wodurch sich momentan eine homogene Phase bildet, d.h. die gewünschte Silikonemulsion hat sich unter Spontanemulgierung gebildet. Durch die Zugabe der Verbindung c) wird ein pH-Wert von 3,0 bis 7,0, insbesondere 5,0 bis 7,0 eingestellt. Die dazu benötigten Mengen liegen unter Berücksichtigung der gleichzeitigen Salzbildung der Verbindungen b) bei 0,05 bis 3,05, insbesondere bei 0,1 bis 1,1, besonders bevorzugt zur Erzielung von echten Mikroemulsionen bei 0,3 bis 0,7 Gewichtsteilen an Verbindung c) (bezogen auf 100 %ige Säure). Die Mengen der Verbindungen a), b) und d) liegen entsprechend den Mengen der fertigen Silikonemulsionen bei 3 bis 25, insbesondere 8 bis 12 Gewichtsteilen Verbindung a), 0,1 bis 84, insbesondere 5 bis 70, besonders bevorzugt 12 bis 18 Gewichtsteilen Verbindung b) und 5 bis 96,85, vor allem 5 bis 70, insbesondere 21,1 bis 91,8, besonders bevorzugt 57 bis 79,9 Gewichtsteilen Verbindung d), wobei die Summe aus den Verbindungen a), b) und d) und der

-8-

zur pH-Einstellung verwendeten Menge der Verbindung
c) 100 Gewichtsteile beträgt.

Es ist aber auch möglich, die gesamte Menge an Verbindung c) von vornherein mit vorzulegen, d.h. die Verbindung b) in Salzform zur Herstellung der Emulsionen heranzuziehen. Diese Arbeitsweise ist ebenfalls ohne weiteres möglich, doch wird in diesem Fall zur Erzielung der Spontanemulgierung bei der höheren Temperatur ein längerer Zeitraum benötigt.

10 Aus Stabilitätsgründen ist darauf zu achten, daß nach der Herstellung gegebenenfalls noch Säure zugesetzt wird, so daß gewährleistet bleibt, daß während der Lagerung der pH-Wert nicht über 7 ansteigt. Auch kann aus Stabilitätsgründen der Zusatz eines handelsüblichen Biozids durchaus vorteilhaft sein. In beiden
15 Fällen sollte der Zusatz bei unter 40°C erfolgen.

Es konnte nach dem Stand der Technik nicht erwartet werden, daß bei Verwendung der ausgewählten Verbindungen in den ausgewählten Mengenverhältnissen unter
20 den beschriebenen Verfahrensbedingungen unter Spontanemulgierung feinteilige bis optisch klare Silikonemulsionen erhalten werden, wobei es besonders überraschend ist, daß es auf so einfache Weise gelingt, wasserklare Silikonemulsionen auch hoher Konzentration
25 herzustellen. Diese Emulsionen weisen eine ausgezeichnete Transparenz auf und sind ebenso wie die feinteiligen Silikonemulsionen thermisch stabil. Die Transparenz läßt sich dabei einfach mit dem Langetrübungsphotometer LTP 5 bestimmen, wobei die Trübungseinheiten nach Formazinstandard (TE/F) eine
30 Aussage über die Emulsionsqualität erlauben (Wert für Wasser ca. 0,25). Wichtig und entscheidend ist dabei aber die Tatsache, daß die erfindungsgemäßen

Emulsionen, solange sie optisch klar sind, eine sehr große thermische Stabilität aufweisen, eine Eigenschaft, die nach dem Stand der Technik bisher noch nicht zufriedenstellend erhalten wurde. Aber selbst, 5 sofern feinteilige Emulsionen entstehen, sind dieselben noch sehr gut thermisch beständig (mindestens bis 70°C). Die erfindungsgemäß hergestellten Emulsionen besitzen außerdem auch eine hohe mechanische Beständigkeit, vor allem gegenüber Schütteln und 10 Scheren.

Die erfindungsgemäßen Silikonemulsionen (aus verarbeitungstechnischen Gründen werden dieselben meist auf 15 bis 40 Gew.% Silikon eingestellt), können nach den üblichen Methoden als solche zur Textilausrüstung 15 verwendet werden, und zwar insbesondere nach dem Auszieh- und Foulardverfahren. Dabei ist es aber auch ohne weiteres möglich, dieselben mit anderen bekannten Textilhilfsmitteln - auch in der Wärme im Rahmen der Herstellung - zu kombinieren, wobei 20 durch die erfindungsgemäßen Mittel besonders der Griff günstig beeinflusst wird. Die damit in üblicher Weise behandelten Textilien zeichnen sich nämlich durch einen besonders oberflächenglatten, fließenden Weichgriff aus.

25 Als solche Zusätze kommen handelsübliche Antistatika, Appreturmittel, Kunstharze, Oleophobierungs- und Hydrophobierungsmittel und dazugehörige Katalysatoren in Frage.

Die Erfindung wird nun anhand der nachfolgenden Beispiele 30 näher erläutert, wobei Teile = Gewichtsteile und %-Angaben = Gewichts% bedeuten.

-10-

Beispiele 1 bis 4

- Die unten genannten Verbindungen a), b) und d) werden, wie angegeben, miteinander gemischt, auf 80°C erwärmt und durch Rühren bei dieser Temperatur innerhalb
- 5 von 2 bis 3 Minuten gleichmäßig verteilt. Anschließend wird bei der genannten Temperatur die angegebene Menge Essigsäure zugesetzt und es erfolgt unmittelbar Spontanemulgierung, d.h. die Mischungen werden sofort klar. Nun läßt man auf Raumtemperatur abkühlen. Zur
- 10 Bestimmung der Trübung werden anschließend die erhaltenen Mikroemulsionen mit dem Lange-Trübungsphotometer in Substanz gemessen.

Die angegebenen Mengen sind Gewichtsteile.

- 11 -

	Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Bei- spiel 3	Bei- spiel 4
Wasser (Ver- bindung d)	74,6	74,6	74,6	74,6
5 Verbindung a1)			10	10
Verbindung a2)	10			
Verbindung a3)		10		
Verbindung b1)	15			
Verbindung b2)		15		
10 Verbindung b3)			15	
Verbindung b4)				15
Eisessig	0,4	0,4	0,4	0,4
pH-Wert	5,5	5,5	5,5	5,5
TE/F	6	6	8	50
15 (Trübungsein- heiten, Formazin)				
Aussehen	wasser- klar	wasser- klar	wasser- klar	ganz leicht blaustichig
20 Thermische Stabilität	+	+	+	+
(geprüft bei 95°C während 2 Std.)				

+ = thermisch stabil

25 - = thermisch instabil

-12-

- a1) = C₁₁₋₁₅ sek. Alkoholethoxylat mit durchschnittlich 7 Ethylenoxydeinheiten,
- a2) = 2,6,8-Trimethyl-4-nonyloxypolyethylenoxyethanol ([®] TERGITOL TMN-6 der Union Carbide Europe SA),
5
- a3) = Isotridecylethoxylat mit durchschnittlich 8 Ethylenoxydeinheiten,
- b1) = lineares, trimethylsilylendblockiertes Dimethylpolysiloxan mit $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2-$ Seitenketten (Viskosität bei 20°C ca. 1000 mPa.s; Aminzahl 0,62),
10
- b2) = lineares, OH-endblockiertes Dimethylpolysiloxan mit $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2-$ Seitenketten (Viskosität bei 20°C ca. 1900 mPa.s; Aminzahl 0,58)
15
- b3) =
- $$R - \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Si \\ | \\ CH_3 \end{array} - \left(\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ OSi \\ | \\ CH_3 \end{array} \right)_{\approx 60} - \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ OSi \\ | \\ CH_3 \end{array} - R$$
- 20 R = $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ und
- b4) = verzweigt-kettiges, OH-endblockiertes Dimethylpolysiloxan mit $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2-$ Seiten- und -Endketten (Viskosität bei 20°C ca. 1050 mPa.s; Aminzahl 0,3).

Wird in gleicher Weise wie im Beispiel 1 mit 0,4 Teilen konzentrierter Salpetersäure gearbeitet, so wird eine blaustichige Emulsion erhalten (TE/F 80).

Beispiel 5

- 5 Wird das Beispiel 1 unter Verwendung der gleichen Menge des bei der Besprechung der Emulgatoren genannten Silikontensids wiederholt, so wird eine leicht blaustichige, thermisch äußerst stabile Mikroemulsion erhalten, die gegenüber Scherbeanspruchung unempfind-
10 lich ist.

Beispiel 6

- 8 Teile der in Beispiel 1 beschriebenen Verbindung a2) werden unter Erwärmen auf 70°C unter Rühren mit 16 Teilen eines aminofunktionellen Polysiloxans (line-
15 ares, OH-endblockiertes Dimethylpolysiloxan mit $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ -Seitenketten; Viskosität bei 20°C ca. 5000 bis 6000 mPa.s; Aminzahl 0,12) und 74 Teilen Wasser homogen verrührt. Anschließend wird bei der genannten Temperatur 1 Teil Milchsäure zuge-
20 setzt und unter Klarwerden entsteht spontan die Mikroemulsion: Nach dem Abkühlen erhält man eine klare, thermisch äußerst beständige Emulsion, die sehr gut zum Weichmachen von Textilien geeignet ist.

Beispiel 7

- 25 Das Beispiel 2 wird unter Verwendung von 20 Teilen Nonylphenolpolyglykoether (mit 9 Ethylenoxydeinheiten

-14-

je Mol Nonylphenol) und 64 Teilen Wasser wiederholt.
Es wird eine ebenfalls wasserklare Mikroemulsion
erhalten, die sowohl kälte- als auch hervorragend
wärmebeständig ist und auch nach 2-stündigem Schütteln
5 keine Veränderung zeigt.

Beispiel 8

Das Beispiel 1 wird in der Weise wiederholt, daß
zu der Verbindung b 1) von vorneherein 0,05 Teile
Eisessig gegeben werden und wie dort beschrieben,
10 gearbeitet wird. Es wird nach Zugabe des restlichen
Eisessigs und kurzem Nachrühren eine gleich gute
Emulsion erhalten.

Beispiel 9

Das Beispiel 1 wird bei 95°C (Rührzeit 5 bis 6 Minu-
15 ten) wiederholt mit 25 Teilen von folgendem aminoal-
kylsubstituierten Polysiloxan und entsprechend redu-
zierter Wassermenge: stark verzweigtes, trimethylend-
blockiertes Dimethylpolysiloxan (Aminzahl ca. 0,6;
Viskosität bei 20°C ca. 1200 mPa.s).

20 Beispiele 10 bis 14

Die nachfolgend genannten Verbindungen a), b),
d) und e) werden in der angegebenen Weise gemischt,
auf 70 bis 80°C erwärmt und durch Rühren bei dieser
Temperatur innerhalb weniger Minuten (je nach Viskosi-
25 tät der Verbindungen b) und e) 2 bis 6 Minuten)
gleichmäßig verteilt. Anschließend wird durch Zugabe
der Verbindung c) spontan die fertige Emulsion herge-

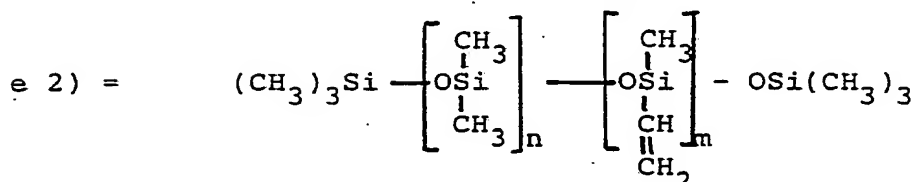
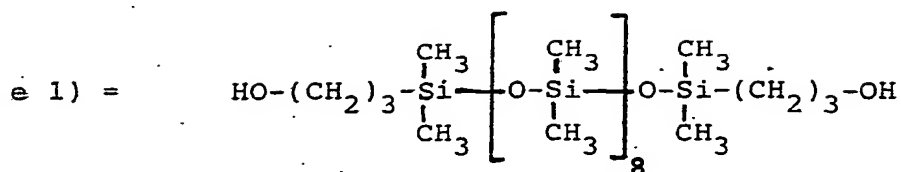
-15-

stellt. Man läßt danach auf Zimmertemperatur abkühlen.

Beispiele:	10	11	12	13	14
Wasser					
Verbindung d)	48,4	9	64,6	34,8	52,7
5 Verbindung a 1)	-	10	10	-	-
Verbindung a 2)	-	-	-	10	10
Verbindung a 4)	10	-	-	-	-
Verbindung b 1)	40	-	15	25	12
Verbindung b 5)	-	80	-	-	-
10 Eisessig	-	-	0,4	0,2	0,3
Salzsäure konz.	1,6	-	-	-	-
Glykolsäure 57%ig (= Verbindungen c)	-	1	-	-	-
Verbindung e 1)	-	-	-	-	25
15 Verbindung e 2)	-	-	-	30	-
Verbindung e 3)	-	-	10	-	-
pH-Wert	6,6	6,7	6,5	6,8	6,6
Aussehen	wasserklar	wasser- klar	feinteilig	fein- teilig	fein- teilig
20 Thermische Stabilität (2 Std. bei 60°C)	+	+	+	+	+

a 4) = n-Dodecylethoxylat mit durchschnittlich 6 Ethylenoxyd-
einheiten

25 b 5) = wie das im Beispiel 6 beschriebene Polysiloxan mit einer
Viskosität bei 20°C von ca. 750 mPa.s und einer Aminzahl
von etwa 0,6



Viskosität bei 20°C ca. 40 mPa.s; Jodzahl ca. 66.

- 5 e 3) = Aufbau wie e 2) mit Seitenkette
 $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$ statt der Vinylgruppe
 Viskosität bei 20°C ca. 50 mPa.s; Epoxizahl ca. 0,2.

10 Beispiel 15

Es werden 72,91 Teile entmineralisiertes Wasser,
 6,66 Teile Emulgator (siehe Beispiel 2,
 Verbindung a 3),

- 15 20,00 Teile eines aminofunktionellen Polysiloxans (verzweigtes, OH-endblockiertes Dimethylpolysiloxan; Viskosität bei 20°C ca. 1050 mPa.s; Aminzahl 0,30) und

0,43 Teile 60%ige Essigsäure

- 20 auf ca. 80°C unter Rühren erwärmt. Nach etwa 30 Minuten bei dieser Temperatur ist unter langsamem Klarwerden die Mikroemulsion entstanden. Nun wird kaltgerührt. Es entsteht eine thermisch beständige Silikonemulsion.

25 Anwendungsbeispiel 1

a) Foulardverfahren

Eine Baumwollmaschenware (200 g/m²) wird mit einer

Flotte, die 30 g/l der nach Beispiel 1 hergestellten Emulsion enthält (Flotten-pH-Wert 5,5) foulardiert, auf ca. 90% Flottenaufnahme abgequetscht und bei 110°C während 10 Minuten getrocknet.

- 5 Es resultiert ein extrem oberflächenglatte, spezifisch weicher, fließender Griff, wobei die Ware zusätzlich durch hohe Sprungelastizität und eine erhebliche Steigerung der Entknitterungseigenschaften ausgezeichnet ist.

10 b) Ausziehverfahren

- Die im Beispiel 1 beschriebene Mikroemulsion wird zur Ausrüstung der gleichen Baumwollmaschenware in der Weise verwendet, daß dieselbe in eine Arbeitsflotte eingetaucht (Flottenverhältnis 1 : 20), 20
15 Minuten bei 20°C verweilen gelassen und dann wie oben beschrieben, getrocknet wird. Auf diese Weise werden durch ca. 85%iges Ausziehen der Flotte 0,4 Gew.% Wirksubstanz auf die Ware aufgebracht. Es werden entsprechende Ausrüstungseffekte erhalten.

20 Anwendungsbeispiel 2

Der Emulsion nach Beispiel 12 können zur Abrundung des Effektes je 10 bis 30 g nachfolgend genannter Ausrüstungsmittel zugesetzt werden:

- 25 (1) ca. 70%ige wäßrige Lösung von mit Methanol verethertem Dimethyloldihydroxyethylenharnstoff,
(2) ca. 42%ige nichtionogene Polyvinylacetatdispersion oder
(3) ca. 52%ige nichtionogene Wasserstoffmethylpolysiloxandispersion.

- 30 Mit diesen Kombinationsprodukten können übliche Textilmaterialien, z.B. auch Baumwollpopeline, Baumwoll/Synthetikmischgewebe oder Regeneratcellulose, in bekannter Weise hervorragende Gesamteigenschaften verliehen werden.

-18-

Patentansprüche

1. Wäßrige, feinteilige bis optisch klare, thermisch und mechanisch stabile Silikonemulsionen, enthaltend, bezogen auf die gesamte Emulsion,
 - 5 a) 3 bis 25, insbesondere 8 bis 12 Gew.% eines in Wasser klar bis transparent löslichen Emulgators,
 - b) 0,1 bis 84 Gew.% mindestens eines aminoalkylsubstituierten Polysiloxans mit einer Aminzahl
10 von mindestens 0,1, insbesondere mindestens 0,3, das gegebenenfalls zumindest teilweise in Salzform vorliegt,
 - c) bis zu 3, insbesondere bis zu 1, ganz besonders bis zu 0,6 Gew.% einer Säure, insbesondere
15 einer niedermolekularen, organischen Säure,
 - d) mindestens 5 Gew.% Wasser, wobei die Summe aus a), b), c) und d) 100 Gew.% ausmacht und das Emulgator/Silikonverhältnis mindestens 1,2 : 10 beträgt.
- 20 2. Silikonemulsionen nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Verbindung b) in Mengen von 5 bis 70, insbesondere 12 bis 18 Gew.% enthalten.
3. Silikonemulsionen nach Patentanspruch 1 und 2,
25 dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verbindungen b) gerad- und/oder verzweigt-kettige, aminoalkylsub-

-19-

stituierte Polysiloxane mit einer Aminzahl von mindestens 0,1, insbesondere 0,3 bis 1,0, wobei die NH_2 -Gruppen in α, ω - bzw. Seitenstellung stehen, enthalten.

- 5 4. Silikonemulsionen nach Patentanspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verbindungen a) primäre und/oder sekundäre, lineare bzw. verzweigte C_8 bis C_{16} -Alkylpolyglykoether und/oder C_6 bis C_{12} -Alkylphenoethoxylate enthalten.
- 10 5. Silikonemulsionen nach Patentanspruch 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 70 Gew.% der Verbindung b) gegen aminogruppenfreie Polysiloxane (Verbindung e) ausgetauscht sind.
- 15 6. Verfahren zur Herstellung der Silikonemulsionen nach Patentanspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus 3 bis 25, insbesondere 8 bis 12 Gew.-teilen Verbindung a), 0,1 bis 84 Gew.-teilen Verbindung b) und 20 5 bis 96,85 Gew.-teilen Wasser (Verbindung d) unter Erwärmung auf mindestens 50°C bis zur Homogenität gerührt wird, anschließend mit 0,05 bis 3,05, insbesondere 0,10 bis 1,1, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,7 Gewichtsteilen der Verbindung c) 25 (bezogen auf 100 %ige Säure), ein pH-Wert von 3,0 bis 7,0 eingestellt und die gesamte Mischung bis zur Bildung einer homogenen Phase bei mindestens 50°C gerührt und gegebenenfalls abgekühlt wird, wobei die Summe der Mengen an Verbindungen 30 a), b) und d) und der zur pH-Einstellung verwendete

-20-

ten Menge der Verbindung c) 100 Gew.-teile ergibt, mit der Maßgabe, daß das Verhältnis Emulgator zu Silikon mindestens 1,2 zu 10 beträgt.

7. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung, die neben der Verbindung a) 5 bis 70, insbesondere 12 bis 18 Gewichtsteile Verbindung b), wobei bis zu 70 Gew.% der Verbindung b) gegen aminogruppenfreie Polysiloxane e) ausgetauscht sein können und
5 21,1 bis 91,8, insbesondere 57 bis 79,9 Gewichtsteile Wasser (Verbindung d) enthält, zum Einsatz kommt.
8. Verfahren nach Patentanspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Herstellung zwischen 50 und 120°C beträgt und das Verfahren gegebenenfalls unter geringem Druck durchgeführt wird.
15
9. Verfahren nach Patentanspruch 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Herstellung zwischen 60 und 95°C beträgt.
20
10. Verfahren nach Patentanspruch 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Verbindung c) ein pH-Wert von 5,0 bis 7,0 eingestellt wird.
11. Verwendung der Silikonemulsionen nach Patentanspruch 1 bis 5 als solche oder nach Zusatz weiterer
25 bekannter Textilhilfsmittel zur Textilausrüstung in üblicher Weise.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP88/00285

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl ⁴ : C 08 J 3/02; C 08 L 83/08; D 06 M 15/643																							
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 30%; text-align: left; border-bottom: 1px solid black;">Classification System</th> <th style="text-align: left; border-bottom: 1px solid black;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl⁴</td> <td style="padding: 5px;">C 08 J; C 08 L; C 08 K; D 06 M</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸</div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl ⁴	C 08 J; C 08 L; C 08 K; D 06 M																	
Classification System	Classification Symbols																						
Int.Cl ⁴	C 08 J; C 08 L; C 08 K; D 06 M																						
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; text-align: left; border-bottom: 1px solid black;">Category [*]</th> <th style="text-align: left; border-bottom: 1px solid black;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="text-align: left; border-bottom: 1px solid black;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 4388437 (J. ONA) 14 June 1983, see claim 1; examples 1-3 --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-7, 9, 11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0138192 (DOW CORNING CORP.) 24 April 1985 see claims 1, 2, 5, 6, 9; examples 24, 1-7, 12-15; cited in the application --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-7, 9, 11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0156970 (WACKER-CHEMIE) 09 October 1985, see claim 1, examples 1-3; page 3, paragraph 1 --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-7, 9, 11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0143315 (GENERAL ELECTRIC CO.) 05 June 1985, see claims 1-3, 9; examples 1-4 --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-6, 8, 11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 4496687 (OKADA et al.) 29 January 1985, see claims 1, 3-6, 11, 12; example 1; column 3, line 54-column 4, line 23; column 4, lines 49-68 --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-4, 11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 4536540 (J. J. DZIARK) 09 July 1984, see claims 1, 8, 9, 11 -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> </table>			Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	Y	US, A, 4388437 (J. ONA) 14 June 1983, see claim 1; examples 1-3 --	1-7, 9, 11	Y	EP, A, 0138192 (DOW CORNING CORP.) 24 April 1985 see claims 1, 2, 5, 6, 9; examples 24, 1-7, 12-15; cited in the application --	1-7, 9, 11	Y	EP, A, 0156970 (WACKER-CHEMIE) 09 October 1985, see claim 1, examples 1-3; page 3, paragraph 1 --	1-7, 9, 11	A	EP, A, 0143315 (GENERAL ELECTRIC CO.) 05 June 1985, see claims 1-3, 9; examples 1-4 --	1-6, 8, 11	A	US, A, 4496687 (OKADA et al.) 29 January 1985, see claims 1, 3-6, 11, 12; example 1; column 3, line 54-column 4, line 23; column 4, lines 49-68 --	1-4, 11	A	US, A, 4536540 (J. J. DZIARK) 09 July 1984, see claims 1, 8, 9, 11 -----	1
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³																					
Y	US, A, 4388437 (J. ONA) 14 June 1983, see claim 1; examples 1-3 --	1-7, 9, 11																					
Y	EP, A, 0138192 (DOW CORNING CORP.) 24 April 1985 see claims 1, 2, 5, 6, 9; examples 24, 1-7, 12-15; cited in the application --	1-7, 9, 11																					
Y	EP, A, 0156970 (WACKER-CHEMIE) 09 October 1985, see claim 1, examples 1-3; page 3, paragraph 1 --	1-7, 9, 11																					
A	EP, A, 0143315 (GENERAL ELECTRIC CO.) 05 June 1985, see claims 1-3, 9; examples 1-4 --	1-6, 8, 11																					
A	US, A, 4496687 (OKADA et al.) 29 January 1985, see claims 1, 3-6, 11, 12; example 1; column 3, line 54-column 4, line 23; column 4, lines 49-68 --	1-4, 11																					
A	US, A, 4536540 (J. J. DZIARK) 09 July 1984, see claims 1, 8, 9, 11 -----	1																					
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>																							
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">15 June 1988 (15.06.88)</td> <td style="padding: 5px;">12 July 1988 (12.07.88)</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">International Searching Authority</td> <td style="padding: 5px;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="padding: 5px;">European Patent Office</td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	15 June 1988 (15.06.88)	12 July 1988 (12.07.88)	International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	European Patent Office														
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report																						
15 June 1988 (15.06.88)	12 July 1988 (12.07.88)																						
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer																						
European Patent Office																							

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 8800285
SA 21682


This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 01/07/83. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4388437	14-06-83	EP-A, B 0055606	07-07-82
		JP-A- 57111354	10-07-82
		AU-A- 7902981	08-07-82
		CA-A- 1183623	05-03-85
		AU-B- 551715	08-05-86
EP-A- 0138192	24-04-85	AU-A- 3428684	26-04-85
		JP-A- 60127327	08-07-85
		US-A- 4620878	04-11-86
		AU-B- 564821	27-08-87
EP-A- 0156970	09-10-85	JP-A- 60134072	17-07-85
		DE-A- 3343575	03-10-85
		US-A- 4559385	17-12-85
EP-A- 0143315	05-06-85	AU-A- 3410584	02-05-85
		JP-A- 60127382	08-07-85
US-A- 4496687	29-01-85	JP-A- 58101153	16-06-83
US-A- 4536540	20-08-85	JP-A- 60076559	01-05-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 88/00285

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4 C 08 J 3/02; C 08 L 83/08; D 06 M 15/643		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4	C 08 J; C 08 L; C 08 K; D 06 M	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	US, A, 4388437 (J. ONA) 14. Juni 1983 siehe Anspruch 1; Beispiele 1-3	1-7,9,11
Y	EP, A, 0138192 (DOW CORNING CORP.) 24. April 1985 siehe Ansprüche 1,2,5,6,9; Beispiele 24,1-7,12-15 in der Anmeldung erwähnt	1-7,9,11
Y	EP, A, 0156970 (WACKER-CHEMIE) 9. Oktober 1985 siehe Anspruch 1; Beispiele 1-3; Seite 3, Absatz 1	1-7,9,11
A	EP, A, 0143315 (GENERAL ELECTRIC CO.) 5. Juni 1985 siehe Ansprüche 1-3,9; Beispiele 1-4	1-6,8,11
A	US, A, 4496687 (OKADA et al.) 29. Januar 1985 siehe Ansprüche 1,3-6,11,12; Beispiel 1; Spalte 3, Zeile 54 - Spalte 4, Zeile 23; ./.	1,4,11
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 15. Juni 1988		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12 JUL. 1988
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten  P.C.G. VAN DER PUTTEN

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	Spalte 4, Zeilen 49-68 -- US, A, 4536540 (J.J. DZIARK) 9. Juli 1984 siehe Ansprüche 1,8,9,11 -----	1

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 8800285
SA 21682

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 01/07/88
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4388437	14-06-83	EP-A,B 0055606	07-07-82
		JP-A- 57111354	10-07-82
		AU-A- 7902981	08-07-82
		CA-A- 1183623	05-03-85
		AU-B- 551715	08-05-86
EP-A- 0138192	24-04-85	AU-A- 3428684	26-04-85
		JP-A- 60127327	08-07-85
		US-A- 4620878	04-11-86
		AU-B- 564821	27-08-87
EP-A- 0156970	09-10-85	JP-A- 60134072	17-07-85
		DE-A- 3343575	03-10-85
		US-A- 4559385	17-12-85
EP-A- 0143315	05-06-85	AU-A- 3410584	02-05-85
		JP-A- 60127382	08-07-85
US-A- 4496687	29-01-85	JP-A- 58101153	16-06-83
US-A- 4536540	20-08-85	JP-A- 60076559	01-05-85

EPO FORM PWT3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.